云南植物研究 1991；13(1)：93—94
Acta Botanica Yunnanica
ISSN 0253-2700
CN 53-1039

子宫草的二萜醌类成分

林中文　陈一平　孙汉董*
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明650204）

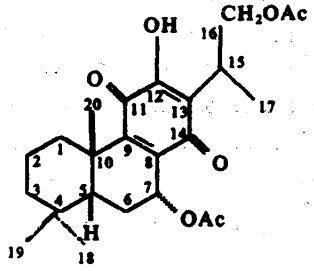
THE DITERPENOID QUINONES FROM SKAPANTHUS OREOPHILUS

LIN Zhong-Wen, CHEN Yi-Ping, SUN Han-Dong*
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

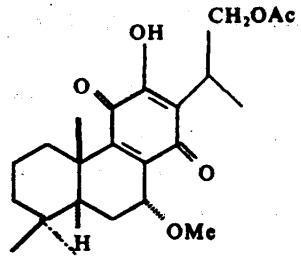
关键词　唇形科；子宫草；二萜醌类化合物
Key words　Labiatae; *Skapanthus oreophilus*; Diterpenoid quinones

子宫草〔*Skapanthus oreophilus* (Diels) C. Y. Wu et H. W. Li〕系唇形科(Labiatae)子宫草属植物，特产于我国云南西北部及川西部分地区的单种属植物[1]。云南丽江地区又称为龙老根。民间用根入药，治月经不调。其化学成分未见前人报道，为探讨其生理活性成分，我们对采自四川木里的样品进行了研究。

1.32kg全草粉末经乙醚回流提取，回收溶剂后溶于甲醇，以活性碳脱色得澄明黄色液体，回收甲醇至约150ml，静置一天，滤去沉淀，溶液蒸干得粗提物25g。粗提物经硅胶柱层析，以石油醚，石油醚-乙酸乙酯进行梯度洗脱，从9：1石油醚-乙酸乙酯洗脱部分经反复柱层析，分得两种黄色针晶化合物，分别为(1)112mg，(2)205mg.经波谱鉴定其结构为16-acetoxy-7-O-acetylhorminone(1)[2]及16-acetoxy-7α-methoxyroyleanone(2)[2, 3]两个已知二萜醌类化合物。



(1)



(2)

1990年3月收稿，1990年5月定稿。
* 通讯联系人。

16-acetoxy-7-O-acetylhorminone(1) $C_{24}H_{32}O_7$(M^+ 432), mp 135—137℃; UV λmax (EtOH): 225 (logε 4.10) nm, 272.5 (logε 3.85) nm; IR ν_{max} (KBr): 3338, 1770, 1653, 1645, 1635, 1605, 1272, 1243 cm^{-1}。^1H NMR (400MHz, C_5D_5N)δ: 6.30(1H, t, J = 3Hz, 7β-H), 4.64, 4.62 (各1H, dd, J = 7, 11Hz 16-H_2), 3.83 (1H, Sextet, J = 7.3Hz, 15-H), 2.83 (1H, m, W1/2 = 20 J^2 = 13Hz, 1β-H), 2.06 (3H, s, 14α-OAc), 1.94 (3H, s, 16-OAc), 1.39 (3H, d, J = 7.3 Hz, 17-Me), 1.24(3H, s, 20-Me), 0.82(3H, s, 18-Me), 0.79(3H, s, 19-Me); ^{13}C NMR(δ, ppm) (100.6 MHz, C_5D_5N): 35.95(C-1), 19.12 (C-2), 41.28(C-3), 33.06(C-4), 46.67(C-5), 25.09(C-6), 65.12(C-7), 138.90(C-8), 150.97(C-9), 39.36(C-10), 184.67(C-11), 156.74(C-12), 120.79(C-13), 186.30(C-14), 29.99(C-15), 66.86 (C-16), 15.44(C-17), 33.06(C-18), 21.67(C-19), 18.66(C-20), 169.47, 170.67, 21.06, 20.85(2 × OAc). MS m/z(EI, 70eV): 432(M^+), 390(M^+-ketene), 372(M^+-AcOH), 330(372-ketene), 312(372-AcOH), 43(base peak).以上数据与文献[2]值基本相同，与标准样品测混合熔点不下降。

16-acetoxy-7-methoxyroyleanone(2) $C_{23}H_{32}O_6$, (M^+ 404), mp 186.5—187℃; UV λ_{max} (EtOH):224 (logε, 4.22) nm, 272.5 (logε 3.04) nm; IR ν_{max} (KBr): 3220, 1710, 1655, 1630, 1600, 1500, 1394, 1340, 1235, 1088, 1030 cm^{-1}. ^1H NMR (δ, ppm) (400 MHz, C_5D_5N):4.65 (1H, ABdd, J = 7, 11Hz, 16-Ha), 4.62 (1H, ABdd, J = 7, 11Hz, 16-Hb), 4.48 (1H, t, J = 3Hz, 7β-H), 3.84 (1H, sextet, J = 7Hz, 15-H), 3.49(3H, s, OMe), 2.79(1H, m, W1/2 = 20, J^2 = 13Hz, 1β-H), 1.95 (3H, s, 16-OAc)1.39 (3H, d, J = 7Hz, 17-Me), 1.24 (3H, s, 20-Me), 0.85(3H, s, 19-Me). ^{13}C NMR(δ, ppm) (100.6 MHz, C_5D_5N):35.85(C-1), 19.09(C-2), 41.26(C-3), 33.07 (C-4), 45.68(C-5), 22.53(C-6), 71.05(C-7), 140.92 (C-8), 148.39 (C-9), 39.31 (C-10), 184.91(C-11), 156.15(C-12), 120.68(C-13), 186.83(C-14), 29.86(C-15), 66.76(C-16), 15.37(C-17), 33.12(C-18), 21.92(C-19), 18.63(C-20), 57.50(OMe), 170.56 and 20.73(OAc). MS m/z(EI, 70eV): 404(M^+), 389(M^+-CH_3), 372(M^+-MeOH), 344(M^+-AcOH), 329, 312, 297, 284, 269, 256, 229, 43(base peak)以上数据与文献值[2, 3]基本相同，与标准样品测混合熔点不下降。

子宫草曾被归属于香茶属植物，但经后人以分类学上的特征仔细加以综合比较后，由于子宫草花冠上的一些特征为香茶菜属全部种所没有，故另立一属。但分类学家认为，这两个属有明显的亲缘关系[1]。从上述对子宫草化学成分的初步研究来看，它与已研究过的香茶菜属植物狭基线纹香茶菜[*Rabdosia lophanthoides* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *gerardiana* (Benth) Hara][2, 3]和长叶香茶菜[*Rabdosia stracheyi* (Benth ex Hook. f) Hara][4]的化学成分类型是完全一致的，都是以含松香烷型二萜醌类化合物 (abietane quinones) 为其主要成分，这一结果一方面支持了分类学家的看法，但从植物化学的立场来看更支持日本学者工藤祐舜[1]早年将子宫草属植物划入香茶菜属的观点，不能仅仅凭借花冠上差异而另立一新属。

致谢 李锡文教授鉴定本植物标本。

参考文献

1 中国植物志编委会. 中国植物志，第六十六卷. 北京：科学出版社，1977:414
2 Xu Yunlong, Ma Yunbao, Zhou Lin et al. *Phytochemistry* 1988; 27(11): 3681
3 Xu Yunlong, Wang Dan, Li Xiaojie et al. *Phytochemistry* 1989; 28(1):189—191
4 李广义，王玉兰，宋万志等. 药学学报 1987; 22(7):269—271